

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002875

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-045762
Filing date: 23 February 2004 (23.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 3 日
Date of Application:

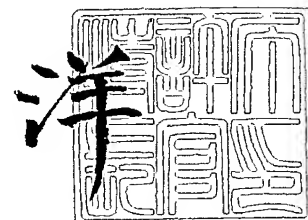
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 5 7 6 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 4 5 7 6 2]

出 願 人 関 西 ペ イ ン ト 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 11307
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 5/00
B05D 7/14

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
内
【氏名】 柏田 清治

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
内
【氏名】 久津間 秀一

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
内
【氏名】 川本 酉元

【特許出願人】
【識別番号】 000001409
【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社
【代表者】 世羅 勝也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000550
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【物件名】 図面 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

磁性体からなる被塗物に、水性塗料を塗装し、電磁誘導加熱方式により硬化させることを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項 2】

磁性体からなる被塗物がディスクブレーキ部品である請求項 1 に記載の塗膜形成方法。

【請求項 3】

水性塗料として、アクリル変性エポキシエマルション（A）、無機系着色顔料（B）及び防錆顔料（C）からなるアクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の塗膜形成方法。

【請求項 4】

前記アクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料が、さらに、レゾール型フェノール樹脂（D）を含有するものである請求項 3 に記載の塗膜形成方法。

【請求項 5】

水性塗料として、水性ポリエステル変性シリコン樹脂耐熱塗料を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の塗膜形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】塗膜形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、被塗物、とくに熱容量の大きい、ディスクローターなどのディスクブレーキ部品に対し、水性塗料を適用する塗膜形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

被塗物に、水性塗料を塗装し塗膜を加熱硬化させる時、熱風循環方式による乾燥方法であると、塗膜表層から乾燥されて表層から皮膜化されることにより、溶液型塗料に比べて塗膜内部の水または有機溶剤が蒸発しにくくなり、そのことからワキやフクレなどの塗面異常が生じたり、塗膜内部が未硬化の状態になる場合がある。

【0003】

とくに、熱容量の大きい被塗物の場合には、塗膜を硬化開始温度以上に昇温し、硬化させるのに時間を要するため、さらにその傾向が顕著になる。
例えば、自動車のディスクブレーキとして用いられるディスクローターやドラムインディスクなどに塗装された塗膜の硬化においても、通常、熱風を循環させて加熱する方法や赤外線照射による加熱方法が用いられているが、ディスクブレーキ部品などの場合、例えば、ブレーキ作動時には摩擦熱により300℃以上の高温に曝されることになり、塗膜中に残存する希釈剤の急激な蒸発により、塗膜にフクレが発生することによる塗膜の剥れ、防錆不良などの不具合が生じている。

【0004】

一般に、自動車のディスクブレーキとして用いられるディスクローターやドラムインディスクなどは板厚が10mm以上の厚さがある铸铁製のものであるが、極めて錆やすく、赤錆による外観不良防止または意匠性付与の目的で塗装がされており、過酷な高温条件下に曝された後でも、際立った変色やフクレの発生がなく、付着性、耐食性の良好な塗膜であることが求められている。

【0005】

また、先行技術として、垂直面の外観品質向上のため硬化時間を短縮し、塗料のタレ落ちを軽減させる方法として、磁性体被塗物に対する電磁誘導加熱硬化による外観品質向上方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）が、主として外観品質向上手法としての電磁誘導加熱方式の適用についてのものであり、自動車部品、特にディスクブレーキ部品などの被塗物に水性塗料を適用する際の、更なる塗膜硬化時間の短縮及び耐熱性などの塗膜性能が求められる場合の塗膜形成方法としては不十分であった。

【0006】

【特許文献1】特開平3-262569

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、被塗物、とくに熱容量の大きい、例えば、ディスクローターなどのディスクブレーキ部品に対し水性塗料を適用するにあたり、前記従来の熱風循環方式などの乾燥方法を用いた塗膜形成方法による不具合を解消し、短時間で被塗物を所定の温度に昇温させ、塗装された塗膜を速やかに硬化させることができ、さらには、耐熱性などの塗膜性能に優れた塗膜を得ることができる塗膜形成方法を見出すことである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行なった結果、磁性体からなる被塗物、とくに、熱容量の大きい、例えば、ディスクローターなどのディスクブレーキ部品に対し、水性塗料を塗装して加熱硬化させるにあたり、電磁誘導加熱方式を用いることによる塗膜形成方法、さらには、水性塗料として、特定の水性耐熱塗料を適用する塗膜形成方

法によれば、上記課題を解決できることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0009】

即ち、本発明は、

1. 磁性体からなる被塗物に、水性塗料を塗装し、電磁誘導加熱方式により硬化させることを特徴とする塗膜形成方法、
 2. 磁性体からなる被塗物がディスクブレーキ部品である項1に記載の塗膜形成方法、
 3. 水性塗料として、アクリル変性エポキシエマルション（A）、無機系着色顔料（B）及び防錆顔料（C）からなるアクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料を用いることを特徴とする項1又は2に記載の塗膜形成方法、
 4. 前記アクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料が、さらに、レゾール型フェノール樹脂（D）を含有するものである項3に記載の塗膜形成方法、
 5. 水性塗料として、水性ポリエステル変性シリコン樹脂耐熱塗料を用いることを特徴とする項1又は2に記載の塗膜形成方法、
- に係るものである。

【発明の効果】

【0010】

水性塗料を塗装し、塗膜を加熱硬化させる場合、従来の熱風循環方式乾燥方法では、水性塗料の塗膜は溶剤型のものに比べ表層から皮膜化されて皮張り状態になりやすく、その影響により塗膜内部の残留溶媒によるワキ、フクレなどの塗面異常、硬化不良などが起こりやすい状況にあり、とくに、熱容量の大きい被塗物の場合には、さらにその傾向が顕著になるが、電磁誘導加熱方式を用いると基材側から加熱されるため、塗膜内部の水や有機溶剤を速やかに蒸発させることができ、特に、エマルション塗料の塗装において、塗面異常、硬化不良などの不具合を防止し、塗膜を速やかに硬化させることができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の塗膜形成方法についてさらに詳細に説明する。

本発明は、磁性体からなる被塗物に、水性塗料を塗装し、電磁誘導加熱方式により硬化させることを特徴とする塗膜形成方法である。

【0012】

本発明における水性塗料を塗装する被塗物としては、電磁誘導により、電流が誘導されるものであれば限定はないが、本発明の場合、特に、ディスクローターやドラムインディスクなどのディスクブレーキ部品に対して好適に本発明の方法を用いることができる。

【0013】

本発明の電磁誘導加熱法としては、被塗物を所定温度（塗膜の硬化温度）に加熱することのできる方法であればとくに限定されることなく、用いることができる。一例を図1の模式図に示す。例えば、被塗物が鋳鉄製平板である場合、結晶化ガラスプレート上に被塗物を置き、結晶化ガラスプレートの下に設置した磁力発生コイルにより磁力線を発生させ、被塗物に渦電流を発生させることにより加熱することができる。

【0014】

この時、磁力発生コイルに流す電流を制御することで、例えば、2～5分で170～220℃に昇温することが可能であり、被塗物が昇温する2～5分間の極めて短時間で塗装された水性塗料塗膜の硬化を完結させることができる。

【0015】

本発明の塗装は、水性塗料を適性粘度、例えば、フォードカップNo. #4を用いて10～50秒に調整し、それ自体既知の方法、例えば、エアースプレー、エアレスプレー、浸漬塗装、シャワーコート、ロールコーター、カーテンフロー方式などによって塗装することができ、その膜厚は硬化膜厚に基いて10～50μm、特に20～30μmの範囲内が適している。

【0016】

本発明の塗膜形成方法で用いられる水性塗料は熱硬化性樹脂を主成分とするものであれば、特に限定されないが、本発明方法は、特に、ディスクローターやドラムインディスクなどのディスクブレイキ部品に対して好適に用いられ、その場合、例えば、以下にあげるアクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料、水性ポリエステル変性シリコン樹脂耐熱塗料が好適に用いられる。

【0017】

本発明において好適に用いられるアクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料はアクリル変性エポキシエマルション (A)、無機系着色顔料 (B) 及び防錆顔料 (C) からなるアクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料である。

アクリル変性エポキシエマルション (A) は、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂をそれ自体既知の方法で水性媒体中に水分散せしめて得られるものである。

【0018】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂としては、例えば、下記の (A-1)、(A-2) のものをあげることができる。(A-1) ビスフェノール型エポキシ樹脂 (a) (以下、「エポキシ樹脂 (a)」と略称することがある。) とカルボキシル基含有アクリル樹脂 (b) (以下、「アクリル樹脂 (b)」と略称することがある。) とをエステル化反応させてなる樹脂、(A-2) ビスフェノール型エポキシ樹脂 (a) にカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分をグラフト重合させてなる樹脂。

【0019】

上記 (A-1) において、エポキシ樹脂 (a) とアクリル樹脂 (b) とを、例えば有機溶剤溶液中でエステル化触媒の存在下に加熱することで、容易にエステル化反応を行なうことができる。

上記 (A-2) においては、例えば有機溶剤中でベンゾイルパーオキシドなどのラジカル発生剤の存在下に、エポキシ樹脂 (a) に重合性不飽和モノマー成分をグラフト重合させて合成することができる。

【0020】

上記 (A-1) 及び (A-2) において、使用されるエポキシ樹脂 (a) としては、例えば、エピクロルヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に、高分子量にまで縮合させてなる樹脂、エピクロルヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に、縮合させて低分子量のエポキシ樹脂とし、この低分子量エポキシ樹脂とビスフェノールとを重付加反応させて得られる樹脂、及び得られたこれらの樹脂または上記低分子量エポキシ樹脂に二塩基酸を反応させて得られるエポキシエステル樹脂などをあげることができる。

【0021】

上記ビスフェノールとしては、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン [ビスフェノール F]、1、1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2、2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン [ビスフェノール A]、2、2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン [ビスフェノール B]、ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1、1-イソブタン、ビス (4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル) -2、2-プロパン、p-(4-ヒドロキシフェニル) フェノール、オキシビス (4-ヒドロキシフェニル)、スルホニルビス (4-ヒドロキシフェニル)、4、4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス (2-ヒドロキシナフチル) メタンなどを挙げることができ、中でもビスフェノール A、ビスフェノール F が好適に使用される。上記ビスフェノール類は1種で又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0022】

前記エポキシエステル樹脂の製造に用いられる二塩基酸としては、一般式 $\text{HOOC}-\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ (式中、n は 1~12 の整数である。) で示される化合物が好適に用いられ、具体的には、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサヒドロフタル酸などを例示できる。

【0023】

ビスフェノール型エポキシ樹脂 (a) の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン (株) 製のエピコート 1007 (エポキシ当量約 1,700、数平均分子量約 2,900)、エピコート 1009 (エポキシ当量約 3,500、数平均分子量約 3,800)、エピコート 1010 (エポキシ当量約 4,500、数平均分子量約 5,500)；チバガイギー社製のアラルダイト AER 6099 (エポキシ当量約 3,500、数平均分子量約 3,800)；三井化学 (株) 製のエポミック R-309 (エポキシ当量約 3,500、数平均分子量約 3,800) などを挙げるができる。

【0024】

ビスフェノール型エポキシ樹脂 (a) としては、数平均分子量が 2,000~35,000、好ましくは 4,000~30,000 であり、エポキシ当量が 1,000~12,000、好ましくは 3,000~10,000 の範囲のビスフェノール型エポキシ樹脂であることが、得られる塗膜の硬度、耐食性などの点から好適である。

【0025】

前記 (A-1) においては、エステル化反応の際にエポキシ樹脂 (a) 中のエポキシ基にアクリル樹脂 (b) 中のカルボキシル基がエステル付加反応するので、エポキシ樹脂 (a) 中にエポキシ基が必要であり、エポキシ樹脂 1 分子当たりエポキシ基は平均 0.5~2 個、好ましくは 0.5~1.6 個の範囲であるのがよい。一方、前記 (A-2) においては、グラフト反応がエポキシ樹脂主鎖の水素引き抜きによって起こり、グラフト反応が進行するので、エポキシ樹脂 (a) 中にエポキシ基が実質上存在しなくてもよい。

【0026】

上記 (A-1) において使用されるアクリル樹脂 (b) は、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとを単量体成分とする共重合体樹脂である。

上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの 1 種または 2 種以上の混合物を挙げるができる。なかでも、メタクリル酸が好適に使用される。

【0027】

アクリル樹脂 (b) の単量体成分である、その他の重合性不飽和モノマーは、上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーと共重合可能なモノマーであればよく、求められる性能に応じて適宜選択して使用することができるものであり、例えば、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロルスチレンなどの芳香族系ビニルモノマー；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-、*i*-又は *t*-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸 *n*-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸 *n*-、*i*-又は *t*-ブチル、メタアクリル酸ヘキシル、メタアクリル酸 2-エチルヘキシル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸シクロヘキシルなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 1~18 のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 2~8 ヒドロキシアルキルエステル；*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-ブトキシメチルメタクリルアミドなどの *N*-置換アクリルアミド系又は *N*-置換メタクリルアミド系モノマーなどの 1 種または 2 種以上の混合物を挙げるができる。これらその他の重合性不飽和モノマーとしては、特にスチレン及びアクリル酸エチルの混合物が好ましく、スチレン/アクリル酸エチルの構成重量比が 99.9/0.1~40/60、更には、99/1~50/50 の範囲が適している。

【0028】

アクリル樹脂 (b) は、モノマーの構成比率、種類は特に制限されるものではないが、通常、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーが15～60重量部、特に20～50重量部であることが好ましく、その他の重合性不飽和モノマーが85～40重量部、特に80～50重量部であることが好ましい。

【0029】

アクリル樹脂 (b) の調整は、例えば、上記した単量体組成物を重合開始剤の存在下に有機溶剤中で溶液重合することにより容易に行なうことができる。

アクリル樹脂 (b) は、樹脂酸価が100～400、数平均分子量が5,000～100,000の範囲であるのがよい。

【0030】

前記 (A-1) でのエステル化反応において、エポキシ樹脂 (a) とアクリル樹脂 (b) との配合割合は、エポキシ基の当量に対して、カルボキシル基の当量が過剰になる条件下で、塗装作業性や塗膜性能に応じて適宜選択すればよいが、エポキシ樹脂 (a) とアクリル樹脂 (b) との固形分重量比で前者：後者が、通常、6：4～9：1、さらには7：3～9：1の範囲が好ましい。

【0031】

上記エステル化反応は、従来公知の方法で行なうことができ、例えば、エポキシ樹脂 (a) とアクリル樹脂 (b) との均一な有機溶剤溶液中にエステル化触媒を配合し、実質的にエポキシ基の全てが消費されるまで、通常、60～130℃の温度で1～6時間反応させることによって行なうことができる。

【0032】

上記エステル化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンなどの第3級アミン類やトリフェニルフォスフィンなどの第4級塩化合物などを挙げることができ、なかでも第3級アミン類が好適である。

【0033】

エポキシ樹脂 (a) とアクリル樹脂 (b) との反応系における固形分濃度は、反応系が反応に支障のない粘度範囲内である限り特に限定されるものではない。また、エステル化反応させる際に、エステル化触媒を使用する場合には、その使用量はエポキシ樹脂 (a) 中のエポキシ基1当量に対して、通常、0.1～1当量の範囲で使用するのがよい。

【0034】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂が前記 (A-2) による樹脂である場合、エポキシ樹脂 (a) にグラフト重合させるカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分は、前記 (A-1) におけるアクリル樹脂 (b) の製造に用いられる単量体成分であるカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを挙げることができる。

【0035】

上記 (A-2) の反応において、エポキシ樹脂 (a) とカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分との使用割合は特に限定されるものではないが、通常、前者：後者の比が、95～70重量部：5～30重量部の範囲内とするのがよい。この場合、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーは全重合性不飽和モノマー中、20～80重量部となるように配合するのがよい。グラフト重合反応におけるラジカル発生剤の使用量は、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分に対して、通常、3～15重量部の範囲内が適当である。

【0036】

上記 (A-2) におけるグラフト重合反応は、従来公知の方法で行なうことができ、例えば、80～150℃に加熱されたエポキシ樹脂 (a) の有機溶剤溶液中に、ラジカル発生剤と重合性不飽和モノマー成分との均一な混合溶液を徐々に添加し、同温度に1～10時間保持することによって行なうことができる。

上記ラジカル発生剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオ

キサイド、 ϵ -ブチルパーベンゾイルオクタノエート、 ϵ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどを挙げることができる。

【0037】

上記(A-1)でのエステル化反応や上記(A-2)でのグラフト重合反応の際に使用される有機溶剤としては、エポキシ樹脂(a)とアクリル樹脂(b)又はカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含有する重合性不飽和モノマー成分とを溶解し、且つこれらの反応生成物であるアクリル樹脂変性エポキシ樹脂を中和、水性化する場合にエマルションの形成に支障をきたさない有機溶剤である限り、従来公知のものを使用することができる。

【0038】

上記有機溶剤としては、アルコール系溶剤、セロソルブ系溶剤及びカルピトール系溶剤が好ましい。具体例としては、イソプロパノール、ブチルアルコール、2-ヒドロキシ-4-メチルペンタン、2-エチルヘキシルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどを挙げることができる。また、有機溶剤としては、上記以外の水と混合しにくい有機溶剤も、アクリル変性エポキシエマルション(A)の安定性に支障をきたさない範囲で使用可能であり、これら有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を挙げることができる。

【0039】

上記(A-1)又は(A-2)によって得られるアクリル樹脂変性エポキシ樹脂は、カルボキシル基を有し、樹脂酸価が10~160、さらには20~100の範囲内であることが水分散性、塗膜性能の面から好ましい。

【0040】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂は、塩基性化合物で樹脂中のカルボキシル基を中和することによって水性媒体中に分散することが可能となる。カルボキシル基の中和に用いられる塩基性化合物としては、アミン類やアンモニアが好適に使用される。アミン類の代表例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン類；ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノールなどのアルカノールアミン類；モルフォリンなどの環状アミン類などを挙げることができる。アクリル樹脂変性エポキシ樹脂の中和の程度は特に限定されるものではないが、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂中のカルボキシル基に対して通常0.1~2.0当量中和の範囲であることが好ましい。

【0041】

上記水性媒体としては、水のみであってもよいが、水と有機溶剤との混合物であってもよい。この有機溶剤としては、アクリル変性エポキシエマルション(A)の安定性に支障を来たさない水と混合し得る有機溶剤である限り、従来公知のものを使用でき、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂の製造の際に使用できる有機溶剤として挙げたものを好適に使用することができる。

【0042】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂を水性媒体中に中和、分散するには、常法によればよく、例えば、中和剤である塩基性化合物を含有する水性媒体中に攪拌下にアクリル樹脂変性エポキシ樹脂を徐々に添加する方法、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂を塩基性化合物で中和した後、攪拌下に、この中和物に水性媒体を添加するか又は水性媒体中に添加する方法などを挙げることができる。

【0043】

無機系着色顔料(B)は、金属基材に意匠性を付与させる目的で含有されるものである。金属基材が、常時又は間歇的に高温環境下に曝される場合、形成される塗膜には耐熱性が必要とされ、通常用いられる有機系顔料では耐熱性が乏しく、300℃以上の高温下で

は熱変色、熱分解が生じて意匠性及び塗膜性能を損なう場合が多いため、耐熱性に優れた無機系の着色顔料が好適に用いられる。

【0044】

無機系着色顔料（B）としては、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、チタンエロー、群青、紺青、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄、弁柄などの酸化鉄顔料、カーボンブラック、黒鉛、二酸化マンガ、スピネル系顔料、酸化錫系顔料、ジルコン系顔料およびその他の熱処理して得られる複合酸化物などをあげることができる。

市販品として入手できる複合酸化物として、例えば、大日精化（株）のダイピロサイドがあり、各種金属の組み合わせにより、多様な色調のものが市販されている。

また、無機系着色顔料として、例えば、アルミニウム粉などの金属粉、ステンレス鋼フレークなどの金属フレーク、雲母、マイカシャスアイアンオキシド（鱗片状酸化鉄）、ガラスフレーク及びパール顔料などの光輝性顔料もあげることができ、上記無機系着色顔料から選択した1種又は2種以上のものを組み合わせて使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

被塗物がディスクブレーキ部品である場合は、被塗物が400℃以上の高温にさらされ、耐熱性が要求されることから、黒色顔料では、黒鉛、二酸化マンガなどが特に好適に用いられる。

【0046】

防錆顔料（C）は、金属基材に耐食性を付与するために用いられるものである。防錆顔料としては、クロム、鉛、カドミウムなどの人体、環境に有害な重金属類を含まないものが好ましく、例えば、酸化亜鉛；リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リンモリブデン酸亜鉛、リンモリブデン酸カルシウム、リンモリブデン酸アルミニウムなどのリン酸塩系防錆顔料；亜リン酸亜鉛、亜リン酸カルシウム、亜リン酸アルミニウム、亜リン酸ストロンチウムなどの亜リン酸塩系防錆顔料；モリブデン酸塩系防錆顔料；その他シアナミド亜鉛系防錆顔料、シアナミド亜鉛カルシウム系防錆顔料、トリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料、非晶質シリカを主成分とする防錆顔料などを使用することができる。上記の防錆顔料から選択した1種又は2種以上の組み合わせを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0047】

上記着色顔料と防錆顔料の配合量は、着色顔料については塗装される膜厚によって異なるが、基本的には基材を隠蔽することのできる量であればよい。また、防錆顔料については必要な耐食性を充足させることができる量であればよい。

【0048】

アクリル変性エポキシエマルション塗料には、さらに必要に応じて体質顔料、希釈剤などを含有させることもできる。

体質顔料としては、例えば、シリカ、アルミナ、雲母、クレー、硫酸バリウム、タルクなど、通常、塗料において配合されているものを使用することができる。

【0049】

また、希釈剤として水や親水性有機溶剤を用いて、塗装及び硬化条件に応じた望ましい塗料性状に調整することができる。

電磁誘導加熱方式で被塗装物の温度を120～220℃の焼付温度に短時間で昇温させる場合、希釈剤が水だけであると、急激な蒸発により塗膜にフクレが生じる場合があるため、これを防止するため、例えば、沸点が130℃程度以上の親水性有機溶剤を水と併用することは有効である。

【0050】

該親水性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールターシャリブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコール誘導体；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメ

チルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコール誘導体；その他ヘキシレングリコールやジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのジエチレングリコール誘導体、ジアセトンアルコールなどであり、これらから選ばれる1種または2種以上のものを使用することができる。

【0051】

さらに、その他の塗料成分として、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、ワキ防止剤、紫外線吸収剤なども適宜用いることができる。

【0052】

アクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料には、付着性、塗膜硬度等の塗膜性能を向上させる目的で架橋剤を含有させることもできる。

架橋剤は、基体樹脂であるアクリル変性エポキシエマルションと加熱により、架橋反応するものであれば、特に制限はないが、例えば、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物などを用いることができる。

【0053】

前記した架橋剤のうち、フェノール樹脂、とくにレゾール型フェノール樹脂を好適に用いることができる。

レゾール型フェノール樹脂としては、例えば、フェノール類とホルムアルデヒド類とを反応触媒の存在下で加熱し縮合反応させて、メチロール基を導入してなるレゾール型フェノール樹脂などを挙げることができる。この場合、導入したメチロール基はアルキルエーテル化されていてもよい。

【0054】

フェノール樹脂の製造に用いられるフェノール類としては、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノールなどの2官能性フェノール；フェノール、*m*-クレゾール、*m*-エチルフェノール、3, 5-キシレノール、*m*-メトキシフェノール等の3官能性フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールF等の4官能性フェノール等が挙げられ、これらは1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0055】

フェノール樹脂の製造に用いられるホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド又はトリオキサンなどが挙げられ、これらは1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

メチロール化フェノール樹脂のメチロール基の一部をアルキルエーテル化するのに用いられるアルコールとしては、炭素原子数1～8個、好ましくは1～4個の1価アルコールが適しており、例えばメタノール、エタノール、*n*-ブタノール、イソブタノールなどを挙げることができるが、中でも特にメタノールが好適である。

【0056】

レゾール型フェノール樹脂の場合、数平均分子量が200～2,000、好ましくは300～1,200の範囲内であり、かつベンゼン核1核当たりのメチロール基の平均数が0.3～4.0、好ましくは0.5～3.0、更に好ましくは0.7～3.0個の範囲内であることが適当である。

【0057】

フェノール樹脂の市販品として、例えば、昭和高分子（株）製のショウノールBKS—377F、ショウノールCKS—3865、ショウノールCKS—3873Fなどを挙げることができる。

【0058】

架橋剤の配合量は、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1～30重量部、好ましくは0.1～20重量部の範囲内で用いられる。

【0059】

水性ポリエステル変性シリコン樹脂耐熱塗料は水性ポリエステル変性シリコン樹脂及び架橋剤を主成分とし、さらに必要に応じて、着色顔料、防錆顔料、体質顔料、希釈剤

などを配合してなるものである。

【0060】

水性ポリエステル変性シリコーン樹脂は、ポリエステル変性シリコーン樹脂をそれ自体既知の方法で水性媒体中に水分散せしめて得られるものである。

ポリエステル変性シリコーン樹脂は、アルコキシシラン、アルコキシシロキサンもしくはそれらの混合物と、1分子中に少なくとも2個の水酸基を含有するポリエステル樹脂とを混合し、触媒及び水の存在下で反応させることにより得られるポリエステル変性シリコーン樹脂である。

【0061】

純シリコーン樹脂では磁性体である鉄を主成分とする金属基材に対する付着性が不良であるが、ポリエステル樹脂で変性することにより、良好な付着性、耐食性を得ることができる。

【0062】

水性ポリエステル変性シリコーン樹脂の市販品としては、例えば、信越化学工業製のX-41-5301をあげることができ、付着性、耐熱性、耐食性、塗膜硬度などが優れており好ましい。

架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂やブロックポリイソシアネート化合物を用いることができる。

【0063】

水性ポリエステル変性シリコーン樹脂耐熱塗料においても、アクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料のところであげた着色顔料、防錆顔料、体質顔料、希釈剤及びその他の塗料成分を必要に応じて同様に用いることができる。

アクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料及び水性ポリエステル変性シリコーン樹脂耐熱塗料の良好な耐熱性などの塗膜性能を得るための焼付け温度は、それぞれ、アクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料は130℃～180℃の範囲、好ましくは140℃～160℃の範囲の温度、水性ポリエステル変性シリコーン樹脂耐熱塗料は140℃～200℃の範囲、好ましくは160℃～180℃の範囲の温度である。

【0064】

いずれの塗料も、上記の温度範囲で2～5分の短時間で硬化させることができる。

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとし、また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基くものである。

(実施例)

製造例

(製造例1) ビスフェノール型エポキシ樹脂の製造

エピコート828EL (ジャパンエポキシレジン社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量約190、数平均分子量約350) 558部、ビスフェノールA 329部、テトラブチルアンモニウムブロマイド0.6部を、還流管、温度計、攪拌機のついた4つ口フラスコに仕込み、窒素気流下で160℃にて反応を行った。反応はエポキシ当量で追跡し、約5時間反応させることにより、数平均分子量約11,000、エポキシ当量約8,000のビスフェノールA型エポキシ樹脂aを得た。

【0065】

(製造例2) カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液の製造

還流管、温度計、攪拌機のついた4つ口フラスコに、n-ブタノール882部を仕込み、窒素気流下で100℃に加熱して保持し、メタクリル酸180部、スチレン240部、アクリル酸エチル180部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート18部の混合物を滴下ロートから約3時間を要して滴下し、滴下後さらに同温度にて2時間攪拌を続け、次いで冷却し、固形分約40%のカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液bを得た。得られた樹脂(固形分)は樹脂酸価196mg KOH/g、数平均分子量約19,000であった。

【0066】

(製造例3) アクリル変性エポキシエマルションの製造

還流管、温度計、攪拌機をついた4つ口フラスコに製造例1で得たビスフェノールA型エポキシ樹脂aを80部、製造例2で得た40%カルボキシル基含有アクリル樹脂bを50部及びジエチレングリコールモノブチルエーテル33部を仕込み、100℃に加熱して溶解させた後、N、N-ジメチルアミノエタノール5部を加え、同温度にて2時間反応を行い、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂溶液を得た。得られた樹脂(固形分)は樹脂酸価34mg KOH/gであった。次いで得られたアクリル樹脂変性エポキシ樹脂溶液の温度を70℃とし、脱イオン水224部を徐々に加えて水分散を行った。さらに減圧蒸留により、過剰の溶剤を除去して、固形分32%のアクリル変性エポキシエマルションを得た。

【実施例1】

【0067】

エチレングリコールモノブチルエーテルに、電解二酸化マンガンを15部及びKホワイト450H(テイカ製、防錆顔料、トリポリリン酸アルミニウム系)20部を混合して、サンドミルで粒度が20μm以下になるように分散し、濃度が60%の顔料分散ペーストを作製した。

【0068】

製造例3で得たアクリル変性エポキシエマルションを樹脂固形分で95部及びフェノール樹脂(昭和高分子(株)製、ショウノールCKS-3865)を樹脂固形分で5部に対して、顔料分散ペーストを、電解二酸化マンガンを15部、Kホワイト450Hが20部になるように配合して、脱イオン水及びエチレングリコールモノブチルエーテルを加えて混合し、固形分濃度が35%の黒塗色のアクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料を得た。

【0069】

厚さ10mmの鋳鉄製の平板に、上記アクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料を、膜厚が20μmになるようにスプレー塗装し、室温で2分間セッティングした後、図1に示すような電磁誘導加熱方式の装置のプレート上にのせて、750Wになるように電流を調整して、3分間加熱し、直ちに水冷して試験板を作製した。その時の素材の最高到達温度は158℃であった。素材の昇温カーブを図2に示す。

【実施例2】

【0070】

ポリエステル変性シリコン樹脂(X-41-5301、信越化学工業(株)製)100部に対して、実施例1で用いた顔料分散ペーストを、黒鉛が10部、Kホワイト450Hが15部になるように配合して、脱イオン水及びエチレングリコールモノブチルエーテルを加えて混合し、固形分濃度が40%の黒塗色の水性ポリエステル変性シリコン樹脂耐熱塗料を得た。塗装及び加熱方法は、実施例1のアクリル変性エポキシエマルション耐熱塗料を上記水性ポリエステル変性シリコン耐熱塗料とし、電磁誘導加熱装置で加熱する時の電力が1000Wになるように電流を調整する以外は実施例1と全く同様にして試験板を作製した。その時の素材の最高到達温度は195℃であった。素材の昇温カーブを図2に示す。

【実施例3】

【0071】

エチレングリコールモノブチルエーテルに、黒鉛10部、Kホワイト450Hを15部及びアルミナ粉(AM-21、住友化学工業(株)製)30部の比率で混合して、サンドミルで粒度が20μm以下になるように分散し、濃度が60%の顔料分散ペーストを作製した。

【0072】

アクリル変性エポキシエマルション(実施例1のものと同じもの)を樹脂固形分で90部及びフェノール樹脂(実施例1のものと同じもの)10部に対して、顔料分散ペーストを、黒鉛が10部、Kホワイト450Hが15部、アルミナ粉が30部になるように配合

して、脱イオン水及びエチレングリコールモノブチルエーテルを加えて混合し、固形分濃度が40%の黒塗色のアクリル変性エポキシエマルジョン耐熱塗料を得た。塗装及び乾燥は、塗装及び加熱方法は、実施例1のアクリル変性エポキシエマルジョン耐熱塗料を上記塗料とする以外は実施例1と全く同様にして試験板を作製した。

【0073】

比較例1

実施例1で得たアクリル変性エポキシエマルジョン耐熱塗料を、厚さ10mmの鋳鉄製の平板に、膜厚が20 μ mになるようにスプレー塗装し、室温で2分間セッティングした後、熱風循環乾燥機を用いて、200℃で3分間加熱して試験板を作製した。その時の素材の最高到達温度は93℃であった。素材の昇温カーブを図3に示す。

【0074】

比較例2

実施例2で得た水性ポリエステル変性シリコン樹脂耐熱塗料を、厚さ10mmの鋳鉄製の平板に、膜厚が20 μ mになるようにスプレー塗装し、室温で2分間セッティングした後、近赤外線ランプを使用して、照射距離20cmで3分間加熱して試験板を作製した。その時の素材の最高到達温度は122℃であった。素材の昇温カーブを図4に示す。

【0075】

比較例3

実施例1において、アクリル変性エポキシエマルジョン耐熱塗料を熱硬化型水酸基含有アルキド樹脂／メラミン樹脂系の水性黒色防錆塗料（アクアゾール701D、関西ペイント社製）とする以外は実施例1と全く同様にして試験板を作製した。

【0076】

実施例1～3及び比較例1～3で得られた試験板について、塗面状態、付着性、耐食性及び塗膜硬度の評価を行なった。

【0077】

更に、耐熱負荷後の塗面状態、付着性、耐食性についても評価を行なった。耐熱負荷は、試験板を500℃に設定した電気炉で、試験板の温度が420～450℃の温度範囲域となるように30秒間保持した後、室温まで放冷する方法で行なった。試験結果を表1に示す。

【0078】

表1における性能試験の試験方法は次の通りである。

塗面状態：得られた試験板を目視観察により、以下の基準で評価した。

○：外見上の異常が認められない、△：フクレ、変色、剥れのいずれかが僅かに認められる、×：全面にクラックが発生し、塗膜の脱落が認められる。

付着性：試験板にカッターナイフで素材に達するようにカットを入れ、大きさ1mm×1mmの碁盤目を100個作り、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、それを急激に剥離した後の塗面を観察し、以下の基準で評価した。

○：剥離が全く認められない、△：碁盤目塗膜の剥離が1～20個認められる、×：碁盤目塗膜の剥離が30個以上認められる。

耐食性：ソルトスプレー試験（JIS-Z-2371）72時間後の赤錆の発生度合いを以下の基準で評価した。

◎：赤錆の発生が全く認められない、○：赤錆の発生面積が全体の20%以内、△：赤錆の発生面積が全体の20%～50%の範囲、×：赤錆の発生面積が全体の50%以上。

塗膜硬度：鉛筆硬度で評価を行った。鉛筆引き試験用の三菱鉛筆「uni」を用いて、鉛筆の芯を塗膜面に約45度の角度であてて、前方に力をこめて滑らせる方法で試験を行った。5回試験を行って3回以上塗膜に傷付きが認められた時、その前の傷付きが3回未満であった鉛筆の硬度をもって塗膜の硬度とし、以下の基準で評価した。

○：F以上、△：2B～HB、×：3B以下。

【0079】

【表 1】

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
初期	塗面状態	○	○	○	○	○	○
	付着性	○	○	○	○	○	○
	耐食性	◎	◎	◎	△	△	○
	塗膜硬度	○	○	○	△	×	○
耐熱試験後	塗面状態	○	○	○	△	△	×
	付着性	○	○	○	△	△	×
	耐食性	○	○	○	△	△	×

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図 1】 本発明の方法の電磁誘導加熱装置の概略図である。

【図 2】 実施例 1 及び 2 の塗装後の被塗物の時間－温度曲線のグラフである。

【図 3】 比較例 1 の塗装後の被塗物の時間－温度曲線のグラフである。

【図 4】 比較例 2 の塗装後の被塗物の時間－温度曲線のグラフである。

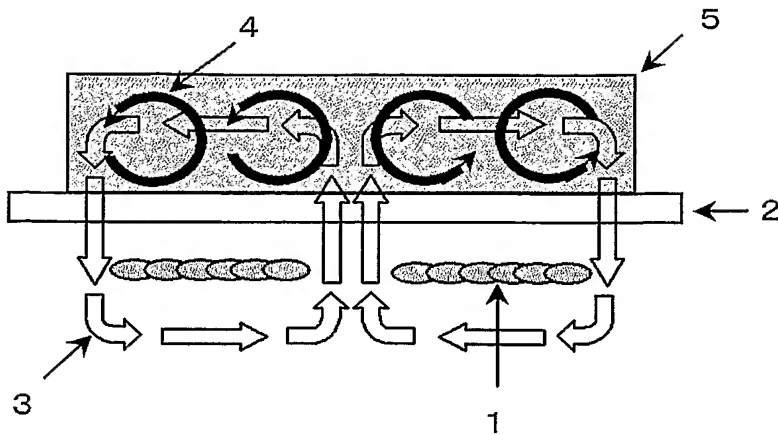
【符号の説明】

【0081】

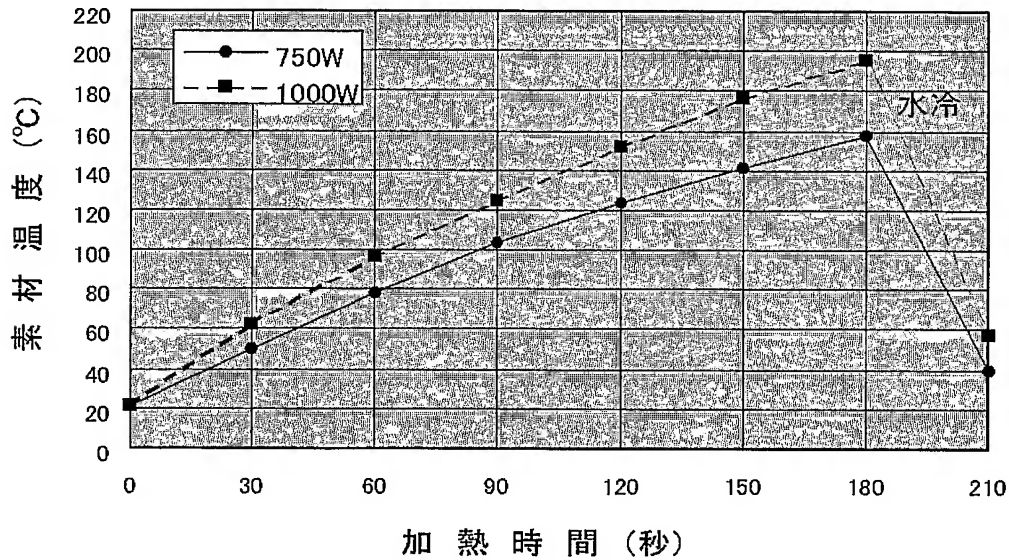
- 1 磁力発生コイル
- 2 プレート（結晶化ガラス）
- 3 磁力線
- 4 渦電流
- 5 鋳鉄製平板（10mm厚）

【書類名】 図面

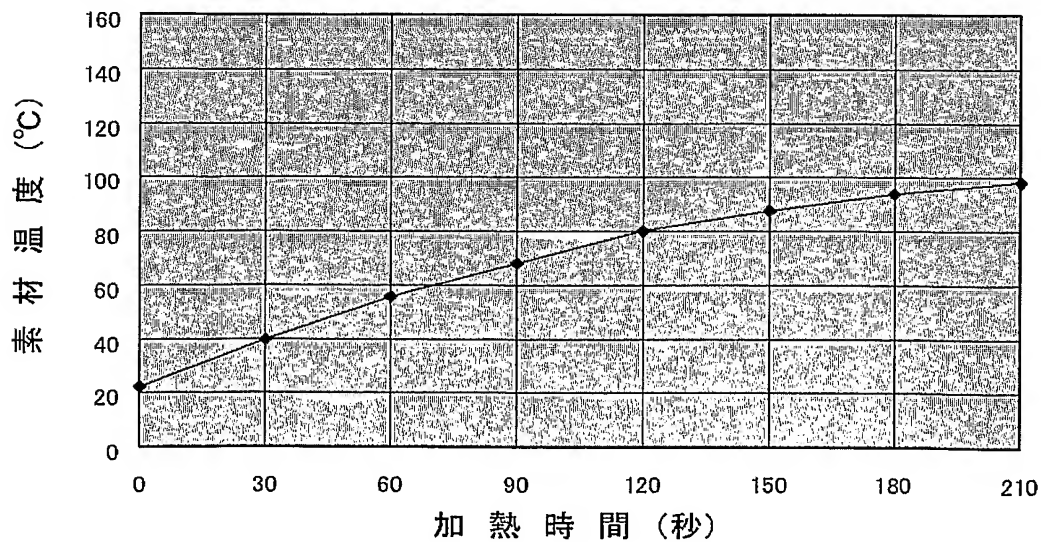
【図 1】



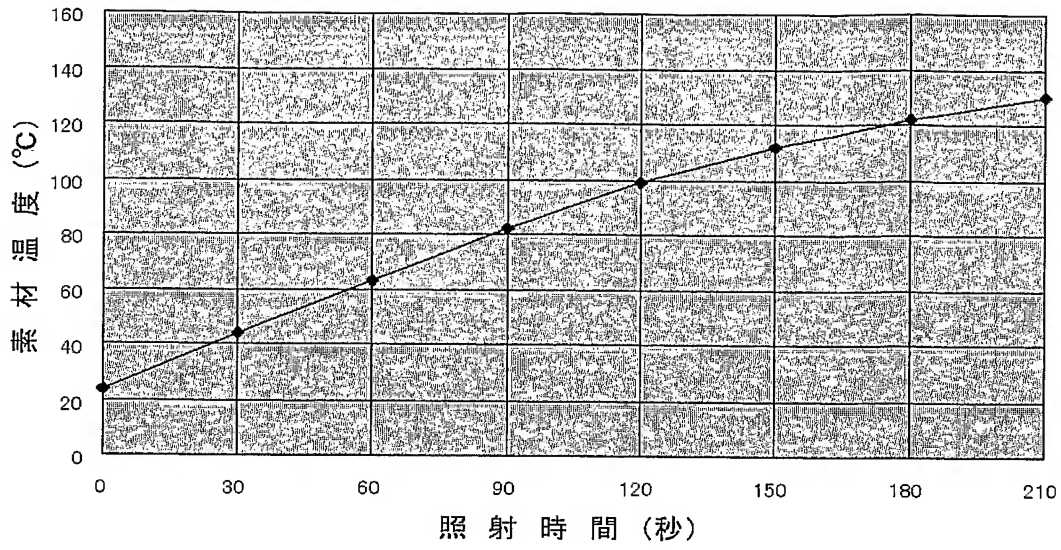
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被塗物、とくに熱容量の大きい、例えば、ディスクローターなどのディスクブレーキ部品に対し水性塗料を適用するにあたり、従来の熱風循環方式などの乾燥方法による塗面異常、硬化不良などの不具合を解消し、短時間で被塗物を所定の温度に昇温させ、塗装された塗膜を速やかに硬化させることができ、さらには、耐熱性などの塗膜性能に優れた塗膜を得ることができる塗膜形成方法を見出すこと。

【解決手段】 磁性体からなる被塗物、とくに、熱容量の大きいディスクローターなどのディスクブレーキ部品に対し、水性塗料を塗装して加熱硬化させるにあたり、電磁誘導加熱方式を用いる塗膜形成方法、さらには、水性塗料として、特定の水性耐熱塗料を適用する塗膜形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 4 5 7 6 2
受付番号	5 0 4 0 0 2 8 2 7 8 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 2 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 2月23日

特願 2 0 0 4 - 0 4 5 7 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 4 0 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号
氏 名	関西ペイント株式会社